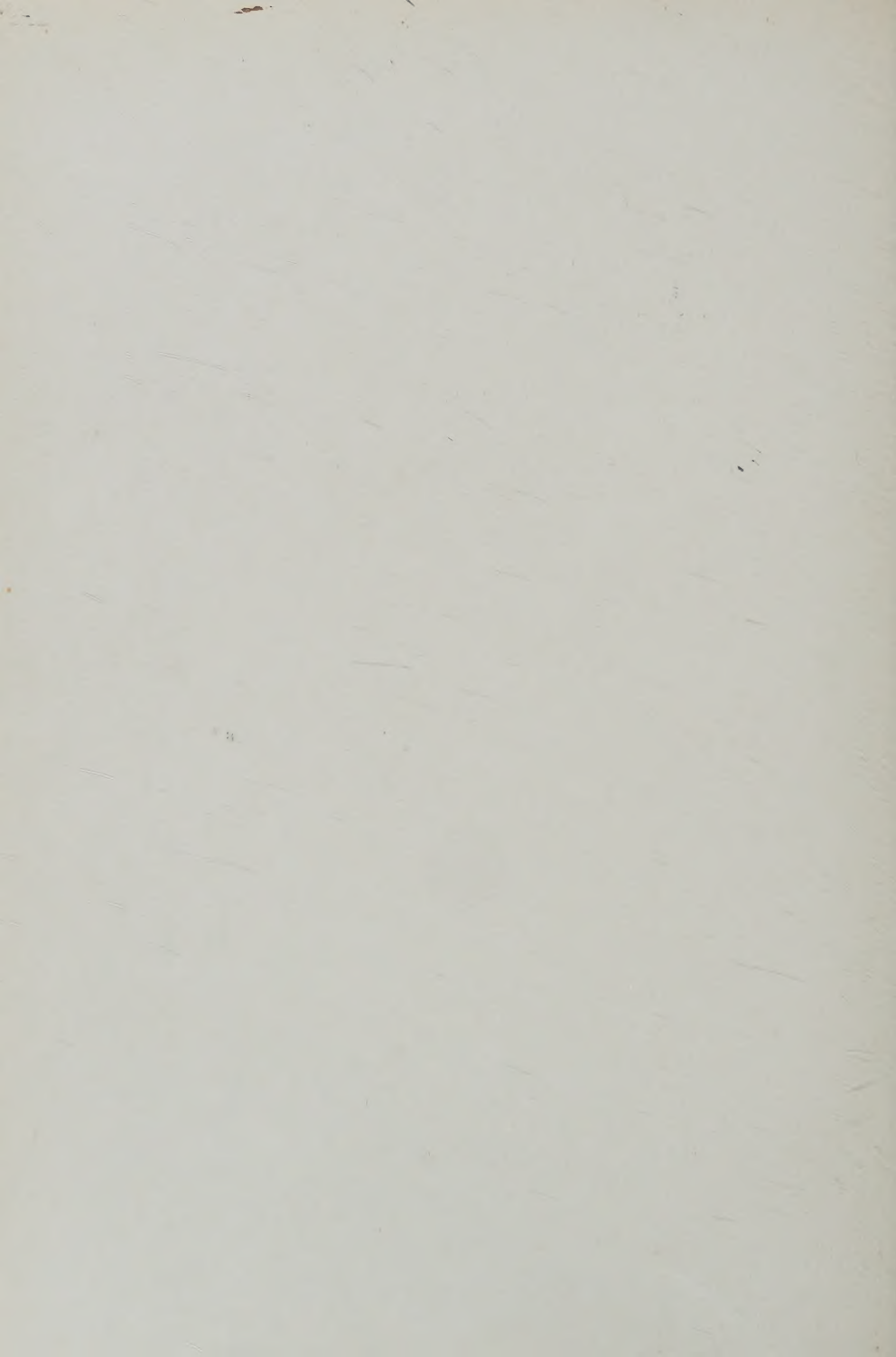


**Gravimetrische Trisulfimid-Bestimmung:
Co- bzw. Cr-Luteosalze vom Trisulfimid,
Imidosulfamid und Imidodisulfonat**

von

Uwe Kaufmann

aus Berlin



Gravimetrische Trisulfimid-Bestimmung;
Co- bzw. Cr-Luteosalze vom Trisulfimid,
Imidosulfamid und Imidodisulfonat

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Uwe Kaufmann
aus Berlin

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde von März 1959 bis Mai 1962
im Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin Meuwesen,

danke ich herzlich für das meiner Arbeit entgegengebrachte
Interesse und für die vielen Ratschläge und Anregungen,
die ich während der Ausführung dieser unter seiner Leitung
entstandenen Arbeit von ihm erhalten habe.



Inhaltsverzeichnis

<u>Zusammenfassung</u>	I
<u>Allgemeiner Teil</u>	
Entwicklung der Sulfamid-Darstellung	2
Die Reaktion von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3	4
Gravimetrische $(NSO_2)_3^{2-3}$ -Bestimmung als [Co(NH ₃) ₆](NSO ₂) ₃ ·H ₂ O	6
$(NSO_2)_3^{2-3}$ -Bestimmung im Reaktionsgut von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3	7
Darstellung von vier neuen Luteosalzen von N-S-C-Säuren	11
Imidosulfamid-Derivate	12
Trisulfimid-Salze	14
<u>Versuchsteil</u>	
Ausgangsstoffe	
Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$	15
Imidosulfamid-Na, $NaN(SO_2NH_2)_2$	17
Imidosulfamid, $HN(SO_2NH_2)_2$	18
Ammoniumtrisulfimid, $(NH_4NSO_2)_3$	19
Ammoniumtetrasulfimid, $(NH_4NSO_2)_4$	20
Na-Imidodisulfonat, $HN(SC_3Na)_2 \cdot 2H_2O$	21
K-Imidodisulfonat, $HN(SC_3K)_2$	21
NH_4 -Imidodisulfonat, $HN(SC_3NH_4)_2$	22
K-Nitridotrisulfonat, $K(SC_3K)_3 \cdot 2H_2O$	23
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	23
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ und $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 \cdot 3H_2O$	24
Diazomethan, CH_2N_2	24
Quecksilber(II)-oxid, HgO	25

Reinigung der Lösungsmittel

Acetonitril, CH_3CN und Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 25

Analysenmethoden

Co- und Hg-Bestimmung 26

Cr-, K-, Cl-, S- und N-Gehalt 27

Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 28

Gewinnung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 29

Gravimetrische Bestimmung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$
mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 30

Gravimetrische Trisulfimid-Bestimmung im
Reaktionsgut von O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 32

Heiße Hydrolyse von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 35

$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]_2$ 36

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]\text{Cl}$ 37

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_2$ 38

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39

Ba-Imidosulfamid, $\text{Ba}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39

Hg-Imidosulfamid, $\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$ 40

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ 41

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}[\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 42

$[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{NSO}_2)_3$ 44

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 44

Literaturverzeichnis 46

Zusammenfassung

Es wurde eine gravimetrische Bestimmung von Trisulfimid, $(\text{NSO}_2)_3^{-3}$ als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgearbeitet, die von Imidosulfamid und Sulfamid nicht gestört wird.

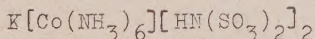
Das Verfahren wurde an Sulfamid-freiem Reaktionsgut aus O_2SCL_2 und flüssigem NH_3 angewandt. Verglichen mit der von OERTEL und LEIDERER studierten Trisulfimid-Bestimmung durch Hydrolyse mit kalter 2n HCl lag der gravimetrische Wert um $\sim 40\%$ zu tief.

Der aus dem Reaktionsgut dieser Umsetzung gewonnene $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ -Komplex hat eine etwas andere Zusammensetzung und liefert bei heißer Hydrolyse mit 2n HCl einen anderen Sulfatwert als reines Luteo-Trisulfimid.

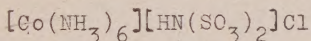
Vom Trisulfimid wurden schwerlösliches grünes $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{NSO}_2)_3$ und gelbes $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ neu gewonnen.

Es wurden vier schwerlösliche Co-Luteosalze von S-N-O-Säuren erstmals dargestellt, nämlich

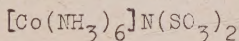
Kalium-hexammin-kobalt(III)-imidodisulfonat



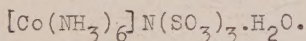
Hexammin-kobalt(III)-imidodisulfonat-chlorid



Hexammin-kobalt(III)-imidodisulfonat



Hexammin-kobalt(III)-nitridotrisulfonat-monohydrat



Durch Umsetzung von überschüssigem Imidosulfamid mit frisch gefälltem HgO wurde farbloses, wasserunlösliches $\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$ gewonnen.

Die Methylierung von Imidosulfamid mit Diazomethan führte über das von KIRSSANOW schon beschriebene Monomethyl-imidosulfamid (Smp. $106 - 110^\circ$) hinaus zum kristallinen Pentamethyl-imidosulfamid, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}[\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ vom Smp. 68° .

Allgemeiner Teil

Entwicklung der Sulfamid - Darstellung

Die ersten Versuche zur Gewinnung von Sulfamid wurden wohl 1838 von REGNAULT (1) angestellt. Er ließ NH_3 , gelöst in indifferenten Solventien, auf O_2SCl_2 einwirken. Es gelang ihm jedoch nicht, Sulfamid zu erhalten. 1888 setzte MENTE (2) O_2SCl_2 mit $\text{H}_2\text{N.CO.ONH}_4$ um. Unter mehr als 50 Versuchen glaubte er zweimal Sulfamid erhalten zu haben, konnte aber die Herstellungsbedingungen nicht reproduzieren.

Erst TRAUBE (3) gelang 1892 die Darstellung von unreinem $\text{O}_2\text{S(NH}_2)_2$, indem er NH_3 mit in Chloroform gelöstem O_2SCl_2 umsetzte. Er fand auch, daß Sulfamid Metall-derivate bildet, die in neutralem wäßrigem Medium unlöslich, in saurem dagegen löslich sind.

Die reine Verbindung wurde 1905 von HANTZSCH und Mitarbeitern (4,5) gewonnen, aber nur mit 1-2 % Ausbeute. Sie wurde durch RUFF (6) auf 8-9 % erhöht, indem überschüssiges NH_3 mit O_2SCl_2 umgesetzt und das Sulfamid aus dem NH_4Cl -haltigen Reaktionsgut mit Essigester extrahiert wurde.

EPHRAIM und GUREWITSCH (7) setzten 1910 Dimethylsulfat mit NH_3 um in der Hoffnung, so zum Sulfamid zu gelangen; sie erhielten jedoch nur Methyllamine.

TRAUBE und REUBKE (8) schlugen 1923 vor, Sulfamid aus gasförmigem O_2SF_2 und NH_3 zu gewinnen. So werden zwar

bis 88 % des O_2SF_2 in $O_2S(NH_2)_2$ überführt, doch ist die O_2SF_2 -Gewinnung durch thermische $(FSO_3)_2Ba$ -Spaltung nicht einfach.

Läßt man hingegen nach EPHRAIM und GUREWITSCH (7) O_2SCL_2 mit überschüssigem flüssigem NH_3 reagieren, so wird die Sulfamid-Ausbeute wesentlich erhöht. So ließ JOSEPH (9) O_2SCL_2 mit viel Gasolin verdünnt bei $< -70^\circ$ in flüssiges NH_3 unter kräftigem Rühren tropfen und erhielt 45 % vom eingesetzten Säurechlorid als Sulfamid. ORTEL (10) nahm CH_2Cl_2 als Solvens, das sich mit flüssigem NH_3 mischt, so daß die Reaktionswärme besser abgeführt wird. Dadurch erhöhte sich die Ausbeute auf 55-58 %. Dies wurde in vorliegender Arbeit bestätigt.

DEGERING und GROSS (11) schlugen 1943 vor, zur technischen Gewinnung von Sulfamid die Umsetzung von O_2SCL_2 mit überschüssigem flüssigem NH_3 im Rührautoklaven durchzuführen.

In neuerer Zeit arbeiteten UCHIDA und Mitarbeiter (12) ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von O_2SCL_2 in der Gasphase in halbtechnischem Maßstab aus. Hierbei wird ein äquimolares Gemisch von SO_2 und Cl_2 unterhalb 130° in zirkulierendes überschüssiges NH_3 eingeleitet, wodurch ein 20-30 % Sulfamid enthaltendes Reaktionsgemisch erhalten wird.

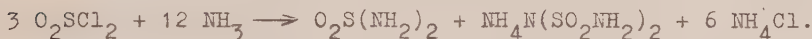
Die Reaktion von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3

Schon HANTZSCH und Mitarbeiter (4,5) stellten fest, daß sich O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3 nicht einfach nach



umsetzt, sondern daß bei der Reaktion auch die NH_4 -Salze vom Imidosulfamid $HN(SO_2NH_2)_2$ und Trisulfimid $(HNSO_2)_3$ entstehen. EPHRAIM und MICHEL (13) vermuteten, daß $O_2S(NH_2)_2$ mit O_2SCl_2 zu unbekannten Amidochloriden weiterreagiere. Diese sollen dann mit überschüssigem NH_3 langkettige Verbindungen liefern, aus denen dann Sulfamid, Imidosulfamid und Trisulfimid entstehe.

GOEHRING und Mitarbeiter (14) beschrieben den Gesamtvorgang zwischen O_2SCl_2 und flüssigem NH_3 mit



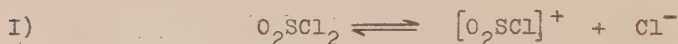
Danach dürfte nur 1/3 vom eingesetzten Säurechlorid in Sulfamid umgewandelt werden. OERTEL (10) erhielt aber 55 % Sulfamid (bezogen auf O_2SCl_2). Er zeigte, daß die Reaktion besser durch die allgemeine Gleichung



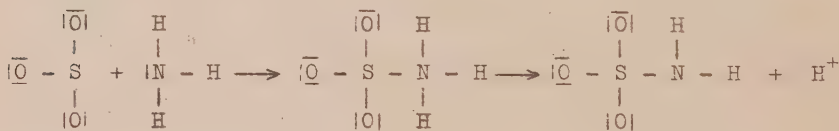
beschrieben wird. Unabhängig vom "Polymerisationsgrad" des Sulfamids werden immer $96 + 107 = 203.0$ g Reaktionsgemisch je Mol O_2SCl_2 (135.0 g) erhalten. Die Gleichung umschließt

außer der Entstehung von Sulfamid ($n=1$) auch (wenn $n=2$ oder 3) die der polymeren Verbindungen $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ und $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3^-$.

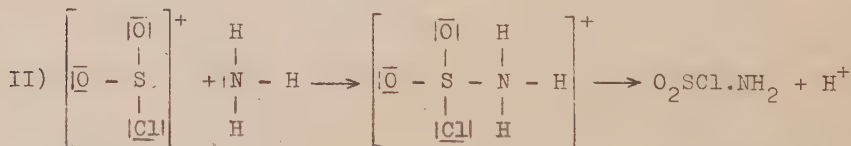
GOEHRING und Mitarbeiter (14) nehmen folgenden Reaktionsablauf an: Der erste Schritt bestehe in der Dissoziation von O_2SCl_2 in flüssigem NH_3 :



$[\text{O}_2\text{SCl}]^+$ ist isoelektronisch mit SO_3 , das nach BAUMGARTEN (15) so mit NH_3 reagieren kann, daß in die Oktettlücke vom SO_3 -Molekül nukleophiles NH_3 mit seinem freien Elektronenpaar tritt. Anschließende Dissoziation liefert Amidosulfonat-Ion:



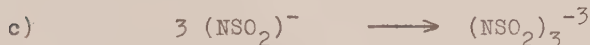
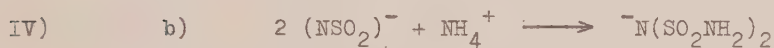
$[\text{O}_2\text{SCl}]^+$ sollte sich analog dem SO_3 verhalten:



Es entsteht $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$, das durch HCl -Abgabe und Dissoziation $(\text{NSO}_2)^-$ liefert:



Mit überschüssigem NH_4^+ vermag $(\text{NSO}_2)^-$ nun Sulfamid, NH_4^- Imidosulfamid und NH_4^- -Trisulfimid zu bilden:



Von der Unkenntnis des monomeren $(\text{NSO}_2)^-$ abgesehen, erklärt dieser Reaktionsablauf vorläufig nicht, warum O_2SCl_2 und flüssiges NH_3 mehr als doppelt so viel Sulfamid liefert wie $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ und flüssiges NH_3 (16, 17).

Gravimetrische $(\text{NSO}_2)_3^{-3}$ -Bestimmung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

HEINZE und MEUWSEN (18) fanden, daß sich Trisulfimid-Ion mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ zum schwerlöslichen, orange-gelben $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3$ aa vereinigt; sie empfahlen diese Reaktion zum Trisulfimid-Nachweis, da sie von gleichzeitig anwesendem Sulfamid sowie Imidosulfamid kaum gestört wird

und empfindlich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Existenz dieser Verbindung bestätigt und gefunden, daß zunächst ein Monohydrat anfällt, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bei 65° und 13 Torr mit P_4O_{10} als Trockenmittel entwässert wird.

Wegen seiner geringen Löslichkeit, 6 mg/l H_2O (20°), wurde eine einfache gravimetrische Bestimmung für $(\text{NSO}_2)_3^{-3}$ entwickelt, die Trisulfimid auch neben Imidosulfamid, Sulfamid und NH_4Cl zu bestimmen erlaubt. Der maximale relative Fehler beträgt -1 %.

$(\text{NSO}_2)_3^{-3}$ -Bestimmung im Reaktionsgut von O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 .

OERTEL (10) und LEIDERER (19) arbeiteten auf Grund verschiedenen Verhaltens von Trisulfimid und Imidosulfamid gegenüber kalter bzw. heißer 2n HCl ein Verfahren aus, das die Bestimmung von Trisulfimid und Imidosulfamid im Gemisch ermöglicht. Sie untersuchten von $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ befreite Rückstände, wie sie bei Umsetzung von O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 anfallen und - neben viel NH_4Cl - die Ammoniumsalze vom Imidosulfamid $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ und vom Trisulfimid $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ enthalten. Dabei ergab sich, daß der S-Gehalt der bei dieser Umsetzung auftretenden S-N-Verbindungen, einschließlich des mit heißem Methylacetat extrahierten Sulfamids, nicht dem gesamten als O_2SCL_2 eingesetzten S entspricht, obwohl die Masse von 203 g je Mol verbrauchtes Sulfamid jedesmal fast völlig erreicht wird.

In vorliegender Arbeit wurde der $(\text{NSO}_2)_3^{-3}$ -Gehalt in Sulfamid-freien Rückständen hydrolytisch als auch gravimetrisch mittels $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Dabei zeigte sich, daß der gravimetrisch gefundene Trisulfimid-Wert um 35-50 % unter dem durch Hydrolyse gefundenen Wert lag. Hinzu kommt, daß die aus den Sulfamid-freien Rückständen herrührenden Auswaagen nicht genau der Zusammensetzung des reinen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprachen. Sogar die Zusammensetzung der aus verschiedenen Rückständen gewonnenen Luteosalze ist uneinheitlich. Ein weiterer Unterschied zwischen reinem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und den aus Rückständen der Sulfamid-Darstellung erhaltenen Luteosalzen zeigt sich in der Hydrolyse mit siedender 2n HCl. Während diese beim $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - ganz analog dem $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ - zur Abspaltung von 2 Mol Sulfat/Mol = 15.5 % S führt, ergab die Hydrolyse des aus dem Reaktionsgut der Sulfamid-Darstellung gewonnenen Luteosalzes nur 14.2 % S.

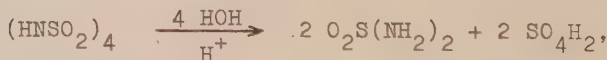
Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß bei der Reaktion von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3 außer NH_4 -Trisulfimid noch unbekannte S-N-Verbindungen von Luteosalz gefällt werden. Das bedeutet, daß weniger NH_4 -Trisulfimid im Reaktionsgut vorhanden ist. Es erhebt sich die Frage, welche Verbindungen für den zu hohen nach dem Hydrolyseverfahren ermittelten NH_4 -Trisulfimid-Gehalt verantwortlich sind.

Man kann daran denken, daß die Formel $(\text{O}_2\text{SN}_2\text{H}_4)_n$ noch andere Verbindungen von höherem Polymerisationsgrad umschließt, die auch im Sulfamidrückstand enthalten sind:

für $n = 3$: $O_2S[N(NH_4)-SO_2-NH_2]_2$; für $n = 4$: $(NH_4NSO_2)_4$
 NH_4 -Sulfuryl-disulfamid NH_4 -Tetrasulfimid
(isomer mit NH_4 -Trisulfimid)

Auf Grund von chromatographischen Untersuchungen der bei Umsetzung von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3 auftretenden H_2SO_4 -Derivate vermuteten LEHMANN und KEMPE (20) die Existenz einer von ihnen als "Diimido-disulfamid", $O_2S[N(NH_4)-SO_2-NH_2]_2$, bezeichneten Verbindung im Reaktionsgut. Wenig später gelang es FAPENFUSS (21), diese von ihm als "Sulfuryl-disulfamid" benannte Verbindung durch Umsetzung von O_2SCl_2 mit Na-Sulfamid in Acetonitril darzustellen. STÜBINGER (22) wies die gleiche Substanz bei der Umsetzung von H_2NSO_2Cl mit NH_3 sowie die Identität mit dem von LEHMANN und KEMPE postulierten Diimido-disulfamid nach.

Tetrasulfimid, dessen Ag-Salz und Methylderivat $(CH_3.NSO_2)_4$, APPEL und GOEHRING (23) sowie APPEL und HUBER (24) beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches zwischen SO_3 und NH_3 in geringer Menge isoliert haben, wurde erst jüngst in verschiedenen Salzen präparativ zugänglich (19,25,26). Es ist in kalter 2n HCl praktisch beständig, hydrolysiert aber in siedender 2n HCl nach



und würde bei Anwesenheit im Reaktionsgut der Sulfamid-Darstellung bei dessen heißer Hydrolyse die Bildung erheblicher Sulfatmengen erklären. Andererseits gibt Tetrasulfimid auch ein schwerlösliches Luteosalz-Oktahydrat,

das eine vom Luteo-Trisulfimid abweichende Zusammensetzung aufweist.

LEHMANN und KEMPE (20) sowie STÜBINGER (22) konnten in ihren an Reaktionsprodukten der Sulfamid-Darstellung durchgeführten chromatographischen Untersuchungen kein Tetrasulfimid nachweisen. Luteo-Sulfuryl-disulfamid ist wohl die Verbindung, die zusammen mit NH_4 -Trisulfimid ausgefällt wird. Sie täuscht bei der von OERTEL und LEIDERER entwickelten Trisulfimid-Bestimmung mit kalter 2n HCl einen zu hohen Trisulfimid-Wert im Reaktionsgemisch O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 vor. Die Anwesenheit von NH_4 -Sulfuryl-disulfamid im Sulfamid-Rückstand erklärt, daß dieser ziemlich hygroskopisch ist, da weder NH_4 -Imidosulfamid noch NH_4 -Trisulfimid wasseranziehend sind. NH_4 -Sulfuryl-disulfamid ist so hygroskopisch, daß seine Trocknung nur mit P_4O_{10} im Hochvakuum möglich ist.

Auf Grund des hydrolytischen Verhaltens von Sulfuryl-disulfamid gegenüber kalter und heißer 2n HCl fand STÜBINGER (22) ein Verfahren - gravimetrische Trisulfimid-Bestimmung und Herauslösen des in heißem Wasser leicht löslichen Luteo-Sulfuryl-disulfamids, kombiniert mit kalter und heißer 2n-HCl-Hydrolyse -, das die quantitative Bestimmung von Trisulfimid, Sulfuryl-disulfamid und Imidosulfamid im Gemisch gestattet.

Darstellung von vier neuen Luteosalzen von N-S-O-Säuren

Es hat sich gezeigt, daß $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ außer Trisulfimid, Tetrasulfimid und Sulfuryl-disulfamid noch mit anderen S-N-Verbindungen schwerlösliche Komplexverbindungen liefert, die jedoch bei Umsetzung von O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 nicht entstehen.

So erhält man mit neutraler, kalt gesättigter $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ -Lösung orange-braunes $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]_2$ mit einer Löslichkeit von 326 mg/Liter H_2O (20°).

Dagegen liefern neutrale Lösungen von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ und $\text{HN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ die ebenfalls orange-braune Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]\text{Cl}$, von der 874 mg von 1 Liter H_2O (20°) aufgenommen werden.

Führt man die Umsetzung von Na-, K- oder NH_4 -Imido-disulfonat mit Luteochlorid in ammoniakalischem Medium durch, so entsteht das etwas hellere $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_2$, von dem 43 mg/Liter H_2O (20°) gelöst werden.

Schließlich erhält man mit $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von dem 7 mg im Liter H_2O (20°) aufgenommen werden, das also nur etwa viermal leichter löslich ist als AgCl . Auch die wasserfreie Verbindung wurde erhalten.

Alle Verbindungen gleichen einander weitgehend bezüglich Farbe und Verhalten gegenüber Säuren und Laugen.

Imidosulfamid - Derivate

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ wurde als farblose Kristalle vom Smp. 168° zuerst 1950 von KIRSSANOW und SCLOTOW (27) aus Sulfamid und Natronlauge



dann Umsetzung des $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit 10n H_2SO_4 erhalten. Während diese Reaktion noch immer der beste Weg zur Gewinnung von Na- oder K-Imidosulfamid darstellt, wurden inzwischen verschiedene Verfahren beschrieben, um bequemer und mit höherer Ausbeute zum freien $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ zu gelangen. So ließ JOSEPH (9) Na-Imidosulfamid durch eine mit Säure beladenem Permutit beschickte Säule laufen und erhielt nach Eindampfen der Lösung im Hochvakuum $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ vom Smp. $157-160^\circ$ mit 70-80 % Ausbeute. LEIDERER (19) vermied die Gefahr der hydrolytischen Zersetzung durch Umsetzung des K-Salzes mit absolut-methanolischem HCl. Die von ihm erzielte 90proz. Ausbeute (Smp. 160°) gelingt bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit.

Außer dem Na- und K-Imidosulfamid wurden weitere Imidosulfamid-Derivate dargestellt: von HANTZSCH und STUER (4) das Ag-, von KIRSSANOW und SCLOTOW (27) das NH_4 -, Cu-, Pyridinium-, α -Aminopyridinium-, Anilinium-, von WOLSTEIN und SLUTZKAJA (28) das Ni- und Zn-, und von JOSEPH (9) das Hydrazinium- und Benzydinium-Salz. Das auch von KIRSSANOW hergestellte $\text{Ba}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$ ist zum Unterschied vom Monohydrat ziemlich hygroskopisch.

Im Gegensatz zum wasserlöslichen Ba-Imidosulfamid ist $\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$ vollkommen unlöslich. Es wurde zunächst

versucht, die Verbindung durch Mercurierung von Na-Imido-sulfamid mit Hg(II)-Acetat oder -Nitrat zu gewinnen. Die so erhaltenen Präparate wiesen immer verschiedenen Hg-Gehalt von 60-70 % auf ($\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$: 36.6 % Hg; 23.4 % S).

BRODERSEN und Mitarbeiter (29) erhielten aus Sulfamid und Hg(II)-Acetat bzw. -Acetamid ebenfalls unlösliche Niederschläge mit Hg-Gehalten zwischen 60-70 %. Sie wiesen mit IR-Spektren nach, daß die Präparate aus unvollständig mercurierten Molekülen verschiedener Kettenlänge bestehen:

$\text{R-Hg-}[\text{-NH-SO}_2\text{-NH-Hg}]_n\text{-R}$ oder $\text{R-Hg-}[\text{-NH-SO(NH)-O-Hg-}]_n\text{-R}$,
wobei $\text{R} = \text{NHCOCH}_3$ oder NHSO_2NH_2 oder OCOCH_3 sein kann.

Es darf hier für das Verhalten des Imidosulfamids weitgehende Analogie angenommen werden. JOSEPH (9) erhielt durch 2 h Schütteln einer $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ -Lösung mit frisch bereitetem gelbem HgO im Molverhältnis 12:5 ein Produkt mit 40 % Hg und 22 % S.

Doch gelang es uns mit 100 % Imidosulfamid-Überschuß und Erhitzen auf $\sim 60^\circ$ reines $\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$ zu erhalten. Die Verbindung wird nur von warmen verd. Säuren und Laugen, sowie NH_4Cl -Lösung mehr oder weniger gut aufgenommen.

Monomethyl-imidosulfamid wurde bereits 1951 von KIRSSA-NOW und SOLOTOW (30) auf verschiedenen Wegen dargestellt. Sie setzten einmal Ag-Imidosulfamid mit Methyljodid um, ferner die freie Säure mit Diazomethan in absolutem Äther und gelangten beidemal zum Monomethyl-imidosulfamid, $\text{H}_3\text{C-N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ vom Smp. $114-115^\circ$. BOUSQUET und Mitarbeiter (31) methylierten Imidosulfamid mit CH_3N_2 in Tetrahydrofuran;

ihre Methylverbindung schmolz bei 106-108°. Die von uns ebenso erhaltene Verbindung vom Smp. 106-110° löst sich mit schwach saurer Reaktion in Wasser.

KIRSSANOW vermutete, daß bei den zum Monomethyl-imido-sulfamid führenden Reaktionen auch höher methylierte Imido-sulfamide entstehen. Mit überschüssigem CH_3I_2 gelang es uns, das Pentamethyl-imidosulfamid, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}[\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, mit etwa 50 % Ausbeute darzustellen. Die gegenüber Säuren und Laugen recht beständige Verbindung liefert beim Umkristallisieren aus Wasser/Methanol farblose Nadeln vom Smp. 68°

Während der acide Imidwasserstoff im $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in wenigen Minuten durch die Methylgruppe ersetzt wird, verläuft die weitere Methylierung des Monomethyl-imidosulfamids wesentlich langsamer. Daß sie überhaupt eintritt, beruht wohl darauf, daß der Wasserstoff endständiger NH_2 -Gruppen unter Einfluß der einen CH_3 -Gruppe gelockert wird.

Auf ganz entsprechende Weise gelang es PAPENFUHS (21), aus dem neu gefundenen Sulfuryl-disulfamid mit CH_3I_2 zunächst das Dimethyl-sulfuryl-disulfamid und dann die vollmethylierte Verbindung darzustellen.- Zur großen Anzahl bereits bekannter

Trisulfimid - Salze

wurde das bereits von JOSEPH (9) erwähnte gelbe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie das grüne $[\text{Cr}(\text{OCH}_2\text{H}_4)_6](\text{NSO}_2)_3$ gewonnen. Beide Verbindungen entstehen in quantitativer Ausbeute; ihre Löslichkeit in Wasser (20°) ist ungefähr gleich der des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Beim $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde auch die wasserfreie Verbindung erhalten.

Versuchsteil

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$

In einen Liter-Dreihalskolben werden 75 ml über P_4O_{10} getrocknetes und destilliertes CH_2Cl_2 (Sdp. $40-42^\circ$) gegeben, mit Aceton/Trockeneis auf -70° gekühlt und dazu etwa 300 ml über geschmolzenem Ätzkali getrocknetes NH_3 kondensiert.

Unter kräftigem Rühren läßt man nun im Laufe von 2-3 h Lösungen von

- 1) 27 g O_2SCl_2 (16.2 ml = $1/5$ Mol) in 85 ml CH_2Cl_2 , und
- 2) 54 g O_2SCl_2 (32.5 ml = $2/5$ Mol) in 110 ml CH_2Cl_2

langsam zutropfen. Die Temperatur des Kältebades soll -70° nicht überschreiten. Während des Eintropfens soll über der Flüssigkeit nur geringer NH_4Cl -Nebel entstehen. Über einen Blasenähler mit Paraffinöl zuströmender trockener Stickstoff verhindert das Verstopfen des Tropftrichters.

Nach beendeter O_2SCl_2 -Zugabe rührt man noch 10 min, entfernt dann das Kühlgefäß, läßt überschüssiges NH_3 über Nacht abdunsten und destilliert CH_2Cl_2 zum Schluß im Wasserstrahlvakuum ab. Dem festen Reaktionsgut hartnäckig anhaftendes NH_3 wird im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 entfernt.

Der trockene, farblose Rückstand wird gut homogenisiert und mit heißem Methylacetat 4-5 h extrahiert. Nach Abdestil-

lieren der Hauptmenge Methylacetat kristallisiert beim Abkühlen Sulfamid aus. Es wird mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Ätznatron getrocknet. Smp. 92° .

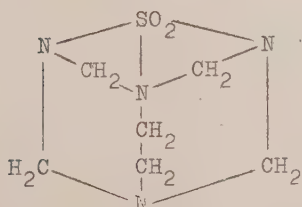
Ausbeuten:

O_2SCl_2	Reaktionsgut		$O_2S(NH_2)_2$	$O_2S(NH_2)_2$
Mol	Ber.	Gef.	g	% auf O_2SCl_2 bezogen
0.6	122	114	26	45
0.6	122	117	28	49
0.6	122	121	32	56
0.6	122	123	33	57
0.9	183	182	49	57
0.9	183	184	50	58

Das so erhaltene Sulfamid wird aus Methylacetat umkristallisiert. Sulfamid ist nicht hygroskopisch und löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Auch in Alkohol, Aceton und niederen Estern ist es vor allem in der Wärme gut löslich. Von Äther, Benzol und Chlor-Kohlenwasserstoffen wird es nicht aufgenommen.

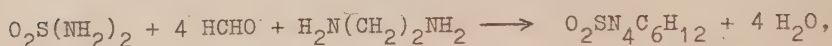
Bei 20° sind 2.6 g, in der Siedehitze 8 g $O_2S(NH_2)_2$ in 100 ml CH_3COOCH_3 löslich.

Nachweis von Sulfamid



Zur wäßrigen Lösung gibt man ein Gemisch von 3 g Äthylen-diamin (70 %) und 12 g Formaldehyd (30 %) und erwärmt auf

40-45°. Es entsteht ein farbloser, sandiger Niederschlag von Homo-pentamethylen-tetramin-sulfon, das nach PAQUIN (32) Urotropinstruktur besitzt. Die Reaktion



die sich in neutralem oder schwach saurem Medium abspielt, wird weder von Imidosulfamid noch Trisulfimid oder Sulfaminsäure gestört.

Nach SIMBECK (33) beträgt die Löslichkeit in Wasser (16°) 850 mg/l.

Imidosulfamid-Na, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

In eine Lösung von 4.8 g (50 mmol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ in 49 ml 0.5n NaOH (25 mmol) wird so lange ein kräftiger Strom von Wasserdampf geleitet, bis kein NH_3 mehr entweicht. Dies dauert etwa 10 min. Die wäßrige Lösung wird nun im Vakuum bei 40-50° bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und die zähe Masse mit 50 ml absol. Alkohol verrieben, eventuell über Nacht zur Kristallisation stehen gelassen. $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ kristallisiert schon unmittelbar nach Eindampfen der Lösung aus. Zur Befreiung von nicht umgesetztem Sulfamid wird kurz zum Sieden erhitzt, die farblosen $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ -Kristalle abfiltriert und mit Äther gewaschen.

Ausbeute 13.4 g aus 14.4 g $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ (91 %)

Die Verbindung kann umgefällt werden, indem man zur gesättigten wäßrigen Lösung langsam das doppelte Volumen Methanol zutropft.

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ 315.5 mg Sbst.: 114.4 mg Na_2SO_4 -
(197) Ber. Na 11.7 Gef. Na 11.7

Imidosulfamid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

Nach LEIDERER (19) werden 4.3 g (20 mMol) feinpulverisiertes $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit 80 ml 10proz. absolut-methanolischem HCl 2 h geschüttelt. Man filtriert vom KCl ab und dunstet die Lösung im Vakuum bei höchstens 25° ein. Dem fast farblosen Rohprodukt anhaftender HCl wird im Vakuumexsikkator über Ätzkali entfernt.

Roh-Ausbeute 3.4 g (96 %) Smp. 153-155°

Imidosulfamid läßt sich mit Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator titrieren:

185.2, 183.8 mg $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$: 9.80, 9.75 ml 0.1n NaOH -
Gef. 171.5, 170.8 mg

Zur Reinigung kristallisiert man entweder aus Benzol/Acetonitril (1:1) um, oder man löst in 10 ml Aceton, filtriert und läßt unter kräftigem Rühren langsam in 200 ml trockenes Benzol einfließen. Die ausgefallenen, sich gut absetzenden Kristallblättchen werden auf einer Glasfilternutsche 1G3 mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 2.9 g (82 %) Smp. 160°

204.2, 218.1 mg $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$: 11.55, 12.30 ml 0.1n NaOH -
Gef. 202.2, 215.3 mg

91.3, 91.3 mg Sbst. verbr. 15.60, 15.55 ml 0.1n HCl -
92.6, 94.2 mg Sbst. lieferten 246.3, 250.6 mg BaSO₄ -

HN(SO ₂ NH ₂) ₂	Ber. N 24.0	S 36.6
(175)	Gef. 23.9, 23.9	36.5, 36.5

Ammoniumtrisulfimid, (NH₄NSO₂)₃

2.0 g (20.8 mmol) reines Sulfamid werden in ein mit seitlichem Ansatz versehenes starkwandiges Reagensglas von ~15 mm lichter Weite und 150 mm Länge gefüllt. Durch die obere Öffnung führt, mit Gummistopfen eingesetzt, ein bis zum Boden des Gefäßes reichendes Thermometer, dessen Hg-Behälter völlig von Sulfamid umgeben ist. Der seitliche Ansatz trägt, um Eindringen von Öldämpfen zu verhindern, ein genügend langes Glasrohr, das am Ende durch einen Wattebausch lose verschlossen ist. Das Reagensglas taucht in ein Ölbad, das langsam angeheizt und dessen Temperatur durch ein Relais-thermometer geregelt wird. Ist der Schmelzpunkt (92°) erreicht, wird die Temperatur der Schmelze im Laufe einer Stunde langsam auf 180°, während einer weiteren Stunde allmählich bis 200° gesteigert und dann 4 h auf 200° gehalten. Man erhitzt also vom Schmelzen an gerechnet insgesamt 6 h und nimmt dann das Reaktionsgefäß aus dem Ölbad.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit etwa 5 ml Wasser aufgenommen und die etwas trübe Lösung filtriert. Zum klaren Filtrat gibt man 50 ml Methanol, wobei sich sofort das in CH₃OH unlösliche (NH₄NSO₂)₃ kristallin abscheidet. Man wäscht mit Methanol, dann Äther, löst das Salz in 4-5 ml Wasser und fällt abermals mit 50 ml Methanol.

Ausbeute: 12 g aus 14 g $O_2S(NH_2)_2$ (86 %)

199.0, 201.8 mg Sbst.: 20.5, 20.9 ml n/10 HCl -

101.2, 102.4 mg Sbst. lieferten 246.4, 246.7 mg $BaSO_4$ -

$(NH_4NSO_2)_3$	Ber. NH_3	17.7	S	33.3
(288)	Gef.	17.5, 17.6		33.4, 33.1

Ammoniumtetrasulfimid, $(NH_4NSO_2)_4$

3.8 g $O_2S(NH_2)_2$ und 5.4 g O_2SCl_2 (je 40 mmol) werden in 25 ml absol. Acetonitril 18 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei reichlich HCl entweicht. Dann wird Acetonitril im Vakuum bei 25-30° unter Verwendung von Siedestäbchen (und $CaCl_2$ -Rohr) abdestilliert und anschließend der Kolben in Eiswasser gestellt. Man setzt nun eine eiskalte Lösung von 10 ml konz. NH_3/H_2O in 20 ml Wasser zu, erhitzt auf dem Wasserbad und fügt noch gerade so viel Wasser zu, bis alles in der Siedehitze gelöst ist. Dann wird filtriert, eine Nacht bei Raumtemperatur und noch 1 h in Eiswasser stehen gelassen. Die abgeschiedenen farblosen Kristalle werden mit wenig Eiswasser gewaschen und an der Luft oder im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Beim Einengen der Mutterlauge fällt noch etwas unreineres Sulfimid an.

Ausbeute: 3.8 g (50 %)

Die Verbindung kann aus Wasser (gegebenenfalls mit A-Kohle-Zusatz) umkristallisiert werden. 100 ml H_2O von 20° lösen ~2 g, bei Siedehitze 8 g NH_4 -Tetrasulfimid.

161.7, 166.4 mg Sbst. verbrauchten 16.7, 17.2 ml n/10 HCl -
116.3, 118.5 mg Sbst. lieferten 282.1, 286.3 mg BaSO₄ -

(NH ₄ NSO ₂) ₄	Ber.	NH ₃	17.7	S	33.3
(384)	Gef.		17.6, 17.6		33.3, 33.2

Na-Imidodisulfonat, HN(SO₃Na)₂·2H₂O

10 g (40 mmol) HN(SO₃K)₂ wird in eine siedende Lösung von 50 ml kalt gesättigter NaCl und 20 ml 2n NaOH eingetragen. Beim Abkühlen kristallisiert NaN(SO₃Na)₂·12H₂O in dünnen Blättchen aus. Ausbeute 16 g (88 %)

16 g NaN(SO₃Na)₂·12H₂O wird in 20 ml H₂O gelöst und mit 2n-H₂SO₄ genau neutralisiert. Man kühlt dann auf 0° ab und filtriert vom ausgeschiedenen Na₂SO₄ ab. Nun wird die Lösung im Vakuum bei 30° auf die Hälfte eingedunstet, wieder auf 0° abgekühlt und wiederum vom Na₂SO₄ abgetrennt. Das Filtrat wird mit 100 ml Methanol bis zur Kristallisation verrieben, HN(SO₃Na)₂·2H₂O abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator über konz. H₂SO₄ getrocknet.

Ausbeute 5.5 g (61 %)

K-Imidodisulfonat, HN(SO₃K)₂

445 g (2 Mol) K₂S₂O₅ werden in 1.2 l heißem Wasser gelöst, nach Abkühlen mit 85 g (1 Mol) KNO₂ in 200 ml H₂O versetzt und das erzeugte K-Nitridotrisulfonat nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Es wird mit etwa 150 ml 2n H₂SO₄ zu

einem Brei angerührt, 24 h stehen gelassen und dann abgenuzt. Die Kristalle werden aus etwa 1 l schwach ammoniakalischem Wasser umkristallisiert und mit Methanol, dann Äther gewaschen.

Ausbeute: 155 g (61 %)

NH₄-Imidodisulfonat, HN(SO₃NH₄)₂

Ein Gemisch von je 2 g (20.6 mMol) H₂NSO₃H und (17.5 mMol) H₂NSO₃NH₄ wird im Heizbad auf 145-150° erhitzt, wobei es schmilzt und nach einigen Minuten erstarrt. Der Schmelzkuchen wird zerrieben, in 50 ml Methanol suspendiert, mit 2n NH₃ genau neutralisiert und zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung fallen farblose, leicht wasserlösliche Kristalle an, die mit Alkohol, dann Äther gewaschen und getrocknet werden. Dünne Tafeln, isomorph mit HN(SO₃K)₂.

Ausbeute 2.2 g (60 %)

84.7, 84.4 mg Sbst.: 12.0, 12.1 ml n/10 HCl -

84.5, 83.8 mg Sbst. lieferten 187.0, 185.0 mg BaSO₄ -

HN(SO ₃ NH ₄) ₂	Ber.	N 19.9	S 30.3
(211)	Gef.	19.9, 20.1	30.4, 30.3

K-Nitridotrisulfonat, $N(\text{SO}_3\text{K})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

36 g (80proz.) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (entsprechend 0.26 Mol HSO_3K) werden in 100 ml H_2O + 10 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ durch Erwärmen auf 50-60° gelöst. Dann läßt man unter Rühren 16 ml 4m (64 mMol) NaNO_2 zufließen. Starke Erwärmung setzt ein und Nitridotrisulfonat scheidet sich ab. Die erst saure Reaktion der HSO_3^- -Lösung schlägt nach alkalisch um. Tritt dies nicht ein, so entsteht ein Imidodisulfonat-haltiges Präparat. Nach 1 h Abkühlen löst man in 500 ml heißem, schwach ammoniakalischem Wasser und wäscht die in der Kälte abgeschiedenen Kristalle sorgfältig mit Eiswasser sulfittfrei. Die Prüfung erfolgt mit neutraler, verdünnter Jodlösung. Schließlich trocknet man mit Alkohol, dann Äther.

Ausbeute 13 g (50 %)

Löslichkeit: 1.4 g/100 ml H_2O (20°)

Die kristallwasserhaltige Verbindung ist nur kurze Zeit beständig. Durch Hydrolyse entstandenes Sulfat wird mit BaCl_2 nachgewiesen. Wird das Präparat nicht alsbald weiterverarbeitet, so muß es durch 24 h Trocknen bei ~20° im Vakuumexsikkator über $\text{P}_{40}\text{O}_{10}$ vom Kristallwasser befreit werden:

9.54 g Dihydrat lieferten 8.72 g $N(\text{SO}_3\text{K})_3$, ber. 8.70 g

Die wasserfreie Verbindung ist zwar hygroskopisch, aber in gut verschlossenem Gefäß einige Tage haltbar.

Hexamminkobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

wurde nach BRAUER (34) gewonnen. Ausbeute 230 g (85 %). Zur Reinigung löst man in wenig heißer 1-2proz. HCl , fil-

triert heiß und fällt durch Zugabe von je 20 ml konz. HCl für 10 g Luteosalz wieder aus. Es wird eiskalt filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 80-100° getrocknet.

Löslichkeit: 69 g/Liter H₂O (20°)

515.6 mg Sbst.: 113.5 mg Co (elektrolytisch) -
87.9, 73.7 mg Sbst.: 19.7, 16.5 ml 0.1n HCl -

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Ber. Co 22.1	N 31.5
(267)	Gef. 22.0	31.4, 31.3

Hexamminchrom(III)-nitrat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, und

Hexa-Harnstoff-Chrom(III)-chlorid, $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

wurden nach BRAUER (34) dargestellt. Das grüne $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist leicht wasserlöslich; dagegen löst sich das gelbe, lichtempfindliche $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ nur zu 25 g/Liter H₂O (20°).

Diazomethan, CH₂N₂

wurde nach GATTERMANN (35) durch Zersetzung von Nitrosomethylharnstoff mit Kalilauge in ätherischer Lösung dargestellt. Ausbeute 2.8 g (68 %)

Zur Gehaltsbestimmung der ätherischen CH₂N₂-Lösung läßt man einen aliquoten Teil (etwa 1/20), mit absolutem Äther verdünnt, in 50 ml eiskalte 0.2n ätherische Benzoesäure einfließen und titriert mit 0.1n NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator zurück.

1 ml 0.2n C₆H₅COOH $\hat{=}$ 8.4 mg CH₂N₂

5.0 ml CH_2N_2 /Äther verbrauchten 16.9 ml 0.2n $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ -
Gef. 142 mg CH_2N_2 , entsprechend
2.8 g CH_2N_2 /100 ml ätherischer Lösung

Quecksilber(II)-oxid, HgO

Eine filtrierte Lösung von 3.3 g (12 mMol) HgCl_2 in 90 ml H_2O wird mit 30 ml 5proz. NaOH kalt gefällt und das HgO mindestens dreimal mit je 100 ml H_2O durch Dekantieren gewaschen, bis das Wasser annähernd neutrale Reaktion zeigt. Das HgO wird unmittelbar vor seiner Verwendung gewonnen und noch feucht umgesetzt.

Reinigung der Lösungsmittel

Acetonitril, CH_3CN wird nach WEISSBERGER (36) zur Entwässerung dreimal mit je 80 g P_4O_{10} /Liter 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, abdestilliert und schließlich noch einmal über 10 g bei 200° getrocknetem K_2CO_3 destilliert. Ausbeute 70 %

Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ wird durch 4 h Sieden mit 30 g fein pulverisiertem KMnO_4 und anschließende Destillation gereinigt. Ausbeute 85 %

Analysenmethoden

Kobalt

wurde entweder elektrogravimetrisch oder als Anthranilat bestimmt. Die Einwaage wird in 15 ml heißer 2n HCl gelöst, mit Soda neutralisiert und mit einigen Tropfen 2-3proz. Essigsäure wieder angesäuert. Man verdünnt mit H_2O auf 200-250 ml und fällt in der Siedehitze mit 35 ml einer Reagenslösung, die 3 g Anthranilsäure und 22 ml 1n NaOH in 100 ml enthält. Dann läßt man noch 5 min sieden und saugt nach weiteren 10 min heiß durch einen A2-Tiegel ab. Den Niederschlag wäscht man dreimal mit je 5-10 ml Waschflüssigkeit (5 ml Reagenslösung in 100 ml H_2O), dann zweimal mit kaltem Wasser, schließlich mit Alkohol und trocknet 1/2 h bei 110° . - Zur elektrogravimetrischen Co-Bestimmung wird die Einwaage mit 5-10 ml konz. H_2SO_4 bis fast zur Trockene abgeraucht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 2n NH_3/H_2O neutralisiert und 30 ml konz. wäßriges NH_3 sowie 5-10 g $(NH_4)_2SO_4$ zugegeben. Man bringt das Volumen auf 150 ml und elektrolysiert 60-90 min mit 2-3 V bei 80° .
Zur

Quecksilber-

Bestimmung wird die Substanz in 30 ml 2n HCl gelöst, dann auf 100 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit 2-3 Spatelspitzen Thioacetamid versetzt. Man läßt noch 10 min sieden, dann 15 min bei Raumtemperatur stehen, saugt HgS durch einen A2-Tiegel ab, wäscht mit 100 ml heißem Wasser, dann mit Alkohol und trocknet 1 h bei 110° . - Für die Ermittlung des

Chrom-

Gehalts wird der Komplex mit 5-10 ml konz. H_2SO_4 zur Trockene abgeraucht, der Rückstand in 150 ml Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt und frisch bereitetes $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ in mäßigem Überschuß zugegeben. Dann wird mit 100 ml heißem Wasser durch Dekantieren gewaschen und heiß filtriert. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird nochmals gut mit heißem Wasser gewaschen, im Pt-Tiegel getrocknet, gelinde erhitzt und schließlich 10 min bei 1000° zu Cr_2O_3 verglüht. - Zur

Kalium - Bestimmung im $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]_2$ wurde erst das störende NH_3 durch Verkochen mit 2n NaOH beseitigt, dann mit Essigsäure angesäuert und bei 70° mit überschüssigem 3proz. $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gefällt. Der Niederschlag wurde nach kurzem Stehen mittels Al-Tiegel abgetrennt, mit schwach essigsauerm Wasser gründlich ausgewaschen und 1 h bei 120° getrocknet. - Für die

Chlor - Bestimmung im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]\text{Cl}$ wurde die Einwaage mit 10 ml 2n NaOH zum Sieden erhitzt, vom entstandenen Co_2O_3 abfiltriert, der Niederschlag mit heißem Wasser gut gewaschen und im Filtrat nach Ansäuern mit 2n HNO_3 das Cl^- nach VOLHARD titriert. - Der

S - Gehalt wurde nach Zerstören der S-N-Verbindungen mit HNO_2 und zweimaligem Abrauchen mit konz. HCl durch Fällung mit 0.1m BaCl_2 in großer Verdünnung ermittelt. - Die

N - Bestimmung wurde nach Aufschluß mit konz. H_2SO_4 und Selen-Reaktionsgemisch nach WIENINGER (37) (500 Teile Na_2SO_4 , 8 Teile CuSO_4 und 8 Teile Se) in der Apparatur nach FREGI durchgeführt

C - H - Analysen sowie Mikrobestimmungen von N₂ nach DUMAS wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zangl durchgeführt.

Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Man löst 2.9 g (10 mMol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ in 30 ml kaltem Wasser und gibt dazu in einem Guß die Lösung von 3.5 g (13 mMol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 60 ml kaltem Wasser. Es entsteht ein schwer filtrierbarer, orange-farbener Niederschlag, der mit Wasser, dann Methanol, schließlich Äther gewaschen wird.

Ausbeute 4.1 g (99 %)

613.8 mg Sbst.: 87.3 mg Co (elektrolytisch) -

138.2, 125.3 mg Sbst.: 29.9, 27.2 ml n/10 HCl -

219.2, 227.9 mg Sbst. lieferten 371.0, 383.6 mg BaSO_4 -

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. Co	14.3	N	30.5	S	23.2
(413)	Gef.	14.2	30.3, 30.4	23.3, 23.1		

Die Verbindung enthält ein Mol Kristallwasser, das im Wasserstrahlvakuum über konz. H_2SO_4 innerhalb von 3 Tagen nicht abgegeben wird. Das Monohydrat wurde in der Trockenspietole bei 65° und 13 Torr mit P_4O_{10} als Trockenmittel entwässert; nach 2 h war Gewichtskonstanz erreicht:

274.9 mg Sbst. lieferten 263.2 mg; ber. 262.9

275.0 " " " 263.0 mg; 263.C

Die Farbe änderte sich hierbei nicht, jedoch ist die wasserfreie Verbindung zum Unterschied vom Monohydrat hygroskopisch.

Kalte 2n Mineralsäuren lösen die Verbindung nur wenig, heiße dagegen glatt. 2n NaOH zersetzt erst bei 70-80° unter Bildung von $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$. Konzentrierte wäßrige NH_3 -Lösung und 2n Essigsäure verändern die Verbindung auch in der Siedehitze nicht. Beim trockenen Erhitzen tritt erst bei etwa 150° eine durch Farbänderung erkennbare Zersetzung ein.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde 1-2 g der Verbindung mit wenig kaltem Wasser angerührt, in 1500 ml dest. Wasser (20°) gegeben und auf der Maschine 4 h lang geschüttelt. Dann wurde filtriert und die farblose Lösung auf ~30 ml eingedampft. Nach Ansäuern der nun schwach gelb-braunen Lösung mit wenig 2n HCl und Zusatz einiger Tropfen NaNO_2 wurde das Sulfat in der Siedehitze mit etwa 8 ml 0.1m BaCl_2 im Laufe von 5 min gefällt. Nach 4 h Stehen wurde BaSO_4 mittels Filtertiegel abgetrennt, 1 h bei 120° getrocknet und anschließend 10 min bei 500° schwach geglüht.

Auswaage 14.8 mg BaSO_4 entsprechend
6 mg Luteosalz/Liter H_2O (20°)

Erfassungsgrenze E = 80 γ ; Grenzkonzentration 1 : 60 000

Gewinnung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_4 \cdot 12 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

3.8 g (10 mmol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ werden in 80 ml heißem Wasser gelöst und mit einer filtrierten Lösung von 5.4 g (20 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 70 ml warmem Wasser versetzt. Man erhitzt kurz bis zum beginnenden Sieden, läßt 2 h bei Raumtemperatur stehen und sammelt dann den orange-braunen Niederschlag auf einer Fritte G3. Er wird mit Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet.

Ausbeute 5.7 g (100 %)

508.0, 507.0 mg Sbst.: 386.2, 387.0 mg Co-Anthranilat -
 88.9, 95.2 mg Sbst.: 12.2, 13.2 ml n/10 HCl -
 151.8, 159.1 mg Sbst. lieferten 245.7, 259.5 mg BaSO₄ -

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ber. Co 13.7
(1724)	Gef. 13.5, 13.6
Ber. NH ₃ 23.7	S 22.3
Gef. 23.4, 23.6	22.2, 22.4

Hinsichtlich der Löslichkeit gegenüber Säuren und Laugen verhält sich das Luteo-Tetrasulfimid ganz analog dem Luteo-Trisulfimid. Daß hier die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vorliegt und nicht das Dihydrat vom Luteo-Trisulfimid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, geht aus der verschieden verlaufenden heißen Hydrolyse mit 2n HCl der beiden Salze hervor (Seite 35/36).

Das Oktahydrat gibt in der Trockenpistole bei 110° und 13 Torr mit P₄O₁₀ als Trockenmittel 7 H₂O ab; nach 6 h ist Gewichtskonstanz erreicht.

551.7 mg Sbst. lieferten	512.5 mg;	ber. 511.6 mg
503.5 " " "	467.8 mg;	466.7 mg

Das so erhaltene Monohydrat ist etwas hygroskopisch.

Gravimetrische Bestimmung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

250 - 350 mg reines $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ (~ 1 mMol) wurde mit der ~10-fachen Menge NH₄Cl in 60-70 ml kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen 2n NH₃/H₂O auf p_H=7 gebracht, und 30 ml kaltgesättigte, reine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung in einem Guß zugegeben. Nach 10 min Stehen wurde der Niederschlag mittels A2-Fritte abgetrennt, zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und bei 80° 2-3 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Gegeben $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$	Auswaage $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$	Relativer Fehler
mg	mg	mg	%
326.3	464.0	323.6	- 0.8
403.6	575.3	401.2	- 0.6
301.1	427.4	298.1	- 1.0
297.4	423.2	295.1	- 0.8

Die folgenden Beleganalysen wurden bei Gegenwart von je 0.3 - 0.5 g Sulfamid und Imidosulfamid durchgeführt.

318.2	455.3	317.5	- 0.2
358.5	510.8	356.2	- 0.6
335.7	476.0	331.9	- 1.1

Der mittlere relative Fehler beträgt - 0.7 %. Während die Löslichkeit von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1 l reinem Wasser von 20° 6 mg beträgt, ist sie in NH_4Cl -haltigem Wasser größer. Es werden von 1 l (20°)

2proz. NH_4Cl -Lösung	54 mg,
3proz. "	85 mg,
4proz. "	106 mg

Luteo-Trisulfimid aufgenommen. Durch Fällung bei Abwesenheit von NH_4Cl und Abänderung der Fällungsbedingungen wurde versucht, das Verfahren zu verbessern.

Die Einwaagen von 350 - 400 mg $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ wurden (statt in 70 ml) in 20 ml Wasser gelöst und bei 80° mit 30 ml kaltesättigter $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung gefällt. wobei weder NH_4Cl noch Sulfamid oder Imidosulfamid anwesend war. Der Niederschlag wurde noch 30 min auf dem Wasserbad heiß gehalten, 4 h bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann mit Methanol und Äther gewaschen und im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet.

Gegeben $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ mg	Auswaage $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mg	Gefunden $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ mg	Relativer Fehler %
366.5	522.6	364.4	- 0.6
377.0	537.9	375.1	- 0.5
384.4	545.7	380.5	- 1.0
402.1	571.4	398.5	- 0.9
403.6	576.9	402.3	- 0.3

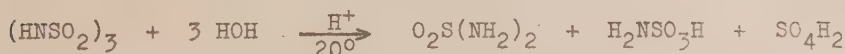
Zwar beträgt der mittlere relative Fehler auch hier - 0.7 %, doch ist das Verfahren insofern vorteilhafter, als durch Fällen und Digerieren in der Hitze der Niederschlag weniger feinkörnig anfällt, wodurch das zeitraubende Filtrieren wesentlich verkürzt wird. Dafür müssen jedoch längere Wartezeiten in Kauf genommen werden.

Gravimetrische Trisulfimid - Bestimmung im Reaktionsgut von

O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3

Von $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ befreite Rückstände, wie sie bei Umsetzung von O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 anfallen, neben viel NH_4Cl noch $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ und $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ enthaltend, wurden auf ihren Trisulfimid-Gehalt nach der von OERTEL (10) und LEIDERER (19) entwickelten Hydrolysenmethode sowie mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ untersucht.

a) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ hydrolysiert mit 2n HCl bei 20° und spaltet im Laufe von 48 h ein Mol Sulfat ab:



Die Einwaage muß so gewählt werden, daß 50 ml 2n HCl auf etwa 200 mg BaSO_4 treffen. Die Hydrolyse mit 2n HCl wird im 100-ml-Meßkölbchen durchgeführt, dessen Temperatur im Thermostaten auf 20° gehalten wird. Nach 48 h entnimmt man dem Kölbchen 80 ml der Lösung, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und fällt tropfenweise im Laufe von 10-15 min in der Kälte mit 0.1m BaCl_2 . Nach beendeter Fällung läßt man 3-4 h stehen, filtriert, trocknet 2 h bei 120° , glüht 10 min bei $400 - 500^\circ$ und wägt nach dem Erkalten.

504.9 mg $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ lieferten 328.5 mg BaSO_4
entsprechend 507.6 mg NH_4 -Trisulfimid

b) Bei der Fällung von $(\text{NSO}_2)_3^{-3}$ mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ war darauf zu achten, daß nach dem Absetzen des Niederschlages die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb bis braun gefärbt war.

Sulfamid- freier	Einwaage	A u s w a a g e		$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ im Rückstand	
R ü c k s t a n d		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	BaSO_4	grav.	hydrol.
g	g	mg	mg	%	%
90	3.0408 8.5188	166.1	355.8	3.8	6.5
92	3.0581 4.3602	376.2	372.7	8.6	13.2
147	3.7300 5.7853	267.2	368.2	5.0	9.8

Die Tabelle zeigt, daß der mittels Luteosalz erhaltene Trisulfimid-Wert nur ~ 60 % des durch Hydrolyseverfahren ermittelten Trisulfimid-Wertes beträgt, obwohl anwesendes $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ die Fällung nicht beeinflusst.

Wurde die Fällung mit Luteosalz bei Raumtemperatur durchgeführt, so bildete sich nach 1/2 - 1 h immer noch wenig Niederschlag nach; deshalb wurde 2 h stehen gelassen. Die dann erhaltene Co-Verbindung war etwas dunkler als das aus reinem Trisulfimid gewonnene Luteosalz. Seine Zusammensetzung aus verschiedenen Extraktionsrückständen differiert vor allem im Co-Gehalt:

- 1) 885.1 mg Sbst.: 112.5 mg Co (elektrolytisch) -
181.0, 208.7 mg Sbst.: 299.7, 344.9 mg BaSO₄ -
124.7, 126.2 mg Sbst.: 25.8, 26.0 ml n/10 HCl -
- 2) 798.6, 749.0 mg Sbst.: 527.5, 498.2 mg Co-Anthranilat -
217.6, 220.5 mg Sbst.: 367.0, 370.1 mg BaSO₄ -
60.5, 60.5 mg Sbst.: 12.5, 12.6 ml n/10 HCl -

1)	Gef. Co	12.7	N	29.0, 28.8	S	22.7, 22.7
2)	Gef.	11.8, 11.8		29.0, 29.2		23.2, 23.1
[Co(NH ₃) ₆](NSO ₂) ₃ ·H ₂ O Ber.		14.3		30.5		23.2
(413) .						

Wir müssen schließen, daß bei der Umsetzung O₂SCl₂ mit flüssigem NH₃ außer NH₄-Trisulfimid eine weitere S-N-Verbindung entsteht, die mit [Co(NH₃)₆]Cl₃ ein schwerlösliches Luteosalz gibt und deren Hydrolyse mit kalter 2n HCl Sulfat liefert, das bisher allein dem NH₄-Trisulfimid zugeschrieben wurde.

Heiße Hydrolyse von Luteo-Trisulfimid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
und Luteo-Tetrasulfimid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ und $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ hydrolysieren in siedender 2n HCl im Laufe von 2 h nach CERTEL (10) nach



bzw. PAPENFUHS (21) und BENCKER (38):



Zur Hydrolyse der Luteosalze wurde die Einwaage mit 80 ml 2n HCl im 150-ml-Schliffkölbchen, versehen mit Liebigkühler und Siedestäbchen, 120 min zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so daß die Lösung n/1-HCl war, und mit 0.1m BaCl₂ tropfenweise in 12-15 min bei 30-40° gefällt. Nach beendeter Fällung wurde 3-4 h bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann BaSO₄ wie üblich zur Wägung gebracht.

1) 201.3 mg	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ergaben	228.1 mg	BaSO ₄
202.4 mg	"	"	227.0 mg	"
196.9 mg	"	"	221.9 mg	"

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. S 23.2	(davon 2/3 S = 15.5)
(413)	Gef. 15.6, 15.4, 15.5	

2) 249.1 mg	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	ergaben	236.4 mg	BaSO ₄
243.5 mg	"	"	231.5 mg	"
258.6 mg	"	"	242.4 mg	"

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{NSO}_2)_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ber. S 22.3	(davon 1/2 S = 11.2)
(1724)	Gef. 13.0, 13.1, 12.9	

Bei der heißen Hydrolyse von Luteo-Tetrasulfimid wird statt 11.2 % etwas mehr vom Gesamt-S als Sulfat abgespalten, da auch $O_2S(NH_2)_2$ geringe Hydrolyse zu Sulfat erleidet. Wäre bei der Umsetzung zwischen $(NH_4NSO_2)_4$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ Luteo-Trisulfimid-Dihydrat entstanden, so müßte durch heiße 2n-HCl-Hydrolyse 2/3 vom Gesamt-S in Sulfat überführt werden:

$[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3 \cdot 2H_2O$ (431)	Ber. S 22.3 (davon 2/3 = 14.8) Gef. 13.0, 13.1, 12.9
--	---

3) Die heiße Hydrolyse des aus Extraktionsrückstand gewonnenen Luteosalzes ergab:

202.4, 242.1, 248.4 mg Sbst. lieferten
208.9, 249.9, 256.2 mg $BaSO_4$

$[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3 \cdot H_2O$ (413)	Ber. S 23.2 (davon 2/3 S = 15.5)
---	----------------------------------

$[Co(NH_3)_6]_4(NSO_2)_{12} \cdot 8H_2O$ (1724)	Ber. S 22.3 (davon 1/2 S = 11.2) Gef. 14.2, 14.2, 14.2
--	---

Umsetzung von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ mit $HN(SO_3K)_2$

Vereinigt man kalt gesättigte Lösungen von $HN(SO_3K)_2$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, so fallen sofort, bei starker Verdünnung nach einigen Sekunden, orange-braune, leicht filtrierbare Kristalle aus, die einmal mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit Methanol und Äther getrocknet werden.

932.0, 3349.5 mg Sbst.: 99.1, 356.6 mg Co (elektrolytisch) -
188.9, 180.5 mg Sbst.: 321.3, 308.6 mg $BaSO_4$ -
174.1, 116.8 mg Sbst.: 24.8, 16.8 ml n/10 HCl -
1012.8 mg Sbst.: 653.5 mg $K[B(C_6H_5)_4]$ -

$K[Co(NH_3)_6][HN(SO_3)_2]_2$ (550)	Ber. Co 10.7 Gef. 10.6, 10.7	S 23.3 23.3, 23.5
	Ber. N 20.4 Gef. 20.0, 20.1	K 7.1 7.0

Fällt man $K[Co(NH_3)_6][HN(SO_3)_2]_2$ bei etwa 15° mit überschüssigem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, so beträgt die Ausbeute $\sim 99\%$.

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurde 0.5 g der Verbindung in 575 ml Wasser von 20° 4 h lang geschüttelt, dann durch A2-Tiegel filtriert und die hell-orangefarbene Lösung auf etwa 150 ml eingedampft. Durch Zugabe von HCl und $NaNO_2$ wurde die Verbindung zerstört und das entstandene Sulfat als $BaSO_4$ ausgewogen.

318.2 mg $BaSO_4$ entsprechen

326 mg $K[Co(NH_3)_6][HN(SO_3)_2]_2$ /Liter H_2O (20°)

Die Verbindung löst sich in kalten 2n Mineralsäuren etwas, in heißen weit mehr. Heiße 2n NaOH zersetzt unter NH_3 -Abspaltung; mit heißer konz. wäßriger NH_3 -Lösung tritt keine sichtbare Veränderung ein. Bei 160° erfolgt thermischer Zerfall.

Reaktion von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ mit $HN(SO_3NH_4)_2$ oder $HN(SO_3Na)_2$

Aus der kalten wäßrigen Lösung von $HN(SO_3NH_4)_2$ oder $HN(SO_3Na)_2$ fällt mit überschüssigem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ sofort und nahezu quantitativ eine orange-braune, Cl-haltige Verbindung aus, die mit Wasser gewaschen und mit Methanol und Äther getrocknet wird.

558.0, 573.3 mg Sbst.: 493.5, 510.1 mg Co-Anthranilat -
153.2, 153.2 mg Sbst. lieferten 189.6, 192.4 mg $BaSO_4$ -
80.0, 80.0 mg Sbst.: *14.9, 15.0 ml n/10 HCl -
753.7, 738.3 mg Sbst.: 19.3, 19.3 ml n/10 $AgNO_3$ -

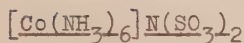
$[Co(NH_3)_6][HN(SO_3)_2]Cl$ (371)	Ber. Co	15.9	S	17.3
	Gef.	15.7, 15.8	17.0, 17.2	
	Ber. N	26.4	Cl	9.6
	Gef.	26.1, 26.3	9.1, 9.3	

Die Löslichkeit wurde durch S-Bestimmung von 0.5 l gesättigter wäßriger Lösung (20°) als BaSO_4 ermittelt.

550.8 mg BaSO_4 entsprechen

874 mg $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]\text{Cl}$ /Liter H_2O (20°)

Im Aussehen und Verhalten gegen Säuren und Laugen gleicht die Verbindung ganz dem $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HN}(\text{SO}_3)_2]_2$.



Fällt man ammoniakalische Lösung von $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ oder $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, so erhält man eine weitere Verbindung, die heller und feinkörniger ist und kein Cl enthält. Bei Anwendung von überschüssigem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ist die Fällung quantitativ.

957.7 mg Sbst.: 167.5 mg Co (elektrolytisch) -

157.4, 166.2 mg Sbst. lieferten 220.0, 229.8 mg BaSO_4 -

128.2, 135.4 mg Sbst.: 26.5, 28.2 ml n/10 HCl -

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_2$	Ber. Co 17.6	S 19.1	N 29.3
(335)	Gef. 17.5	19.2, 19.0	28.9, 29.1

Die Löslichkeit wurde wieder durch S-Bestimmung in 0.75 l gesättigter wäßriger Lösung (20°) als BaSO_4 gewonnen.

45.2 mg BaSO_4 , entsprechend

43 mg $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_2$ /Liter H_2O (20°)

Die Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften weitgehend dem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: orange-gelb, schwerlöslich und analoges Verhalten gegenüber Säuren und Laugen.



$\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird in kaltem $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gelöst und überschüssige kalte $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ -Lösung in einem Guß zugefügt. Sofort fällt nahezu quantitativ orange-gelbes, schwer lösliches $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

1473.8, 480.8 mg Sbst.: 201.4 mg Co (elektrolytisch),
360.8 mg Co-Anthranilat -

153.0, 159.3 mg Sbst. lieferten 248.0, 259.3 mg BaSO_4 -

119.0, 119.5 mg Sbst.: 19.0, 19.1 ml n/10 HCl -

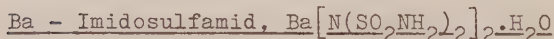
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. Co 13.6	S 22.2
(433)	Gef. 13.6, 13.4	22.2, 22.3
	Ber. N 22.6	
	Gef. 22.4, 22.4	

Zur Ermittlung der Wasserlöslichkeit wurde der in 1.5 l gesättigter Lösung (20°) enthaltene S nach NO_2^- - und H^+ -Zusatz als BaSO_4 gefällt.

17.6 mg BaSO_4 ; Löslichkeit: 7 mg/Liter H_2O (20°)

Die Verbindung enthält 1 Mol H_2O , das nicht im Wasserstrahlvakuum über konz. H_2SO_4 abgegeben wird. Die Entwässerung erfolgt erst im Laufe von 3 h in der Trockenpistole bei 80° und 13 Torr mit P_{40}^{10} als Trockenmittel.

275.6 mg Sbst. ergaben dann 264.2 mg Auswaage; Ber. 264.1 mg



3.5 g (20 mMol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in 15 ml H_2O werden mit 0.2m $\text{Ba}(\text{OH})_2$ genau neutralisiert, dann im Vakuum auf etwa 20 ml eingedunstet. Nun überschichtet man in einem Erlenmeyerkolben im Laufe von 4 h mit 200 ml Aceton. Nach mehrtägigen Stehen kristallisiert farbloses $\text{Ba}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

aus, das abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet wird.

Ausbeute 3.2 g (64 %)

526.5, 514.2 mg Sbst.: 245.0, 241.4 mg BaSO₄ (Ba) -

136.8, 145.9 mg Sbst.: 255.1, 271.2 mg BaSO₄ (S) -

62.5, 68.8 mg Sbst.: 7.27, 8.04 ml n/10 HCl -

Ba[N(SO ₂ NH ₂) ₂] ₂ ·H ₂ O	Ber. Ba 27.3	S 25.4
(503)	Gef. 27.4, 27.6	25.6, 25.5

Ber. N 16.7

Gef. 16.3, 16.4

Die Verbindung ist sehr leicht wasserlöslich und verliert das Kristallwasser oberhalb 140° unter Aufblähen beim trockenen Erhitzen. Die völlige Entwässerung erfolgt in der Trockenpistole bei 140° und 13 Torr mit P₄O₁₀ als Trockenmittel im Laufe von 4 h.

876.5 mg Sbst. lieferten 845.0 mg ; Ber. 845.2

Die wasserfreie Verbindung ist ziemlich hygroskopisch. Man erhält sie auch durch Neutralisation von HN(SO₂NH₂)₂ mit Ba(OH)₂ in absol. Methanol, wobei sie sofort in quantitativer Ausbeute als feinkörniges Pulver anfällt.

Hg - Imidosulfamid, Hg[N(SO₂NH₂)₂]₂

Zur 60° warmen Lösung von 2.1 g (12 mmol) HN(SO₂NH₂)₂ in 50 ml H₂O gibt man unter kräftigem Rühren in kleinen Anteilen frisch gefälltes gelbes HgO in wässriger Suspension, wobei man vor jeder neuen Zugabe die anfangs schnell, später langsamer erfolgende Entfärbung abwartet. Nach einigen Minuten fällt farbloses Hg[N(SO₂NH₂)₂]₂ aus; man gibt noch so viel HgO hinzu, daß es gerade noch völlig entfärbt wird,

insgesamt 0.6 - 0.7 g (~ 3 mMol) HgO . Die Reaktion soll nach 15-20 min beendet sein. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen.

Ausbeute 1.8 g (55 %)

231.6, 237.7 mg SbSt.: 100.4, 102.6 mg HgS -
 259.7, 248.3 mg SbSt. lieferten 434.5, 415.0 mg BaSO_4 -
 103.3, 103.3 mg SbSt.: 11.25, 11.15 ml n/10 HCl -

$\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]_2$	Ber. Hg 36.6	S 23.4
(549)	Gef. 37.4, 37.2	23.0, 23.0
	Ber. N 15.3	
	Gef. 15.3, 15.1	

Die vollkommen wasserunlösliche Verbindung bildet feine weiße Nadeln, die beim trockenen Erhitzen oberhalb 180° sintern. Sie löst sich leicht in kalter 2n HCl , in anderen 2n Mineralsäuren erst in der Wärme, in 2n Essigsäure ist sie unlöslich. Heiße 2n NaOH löst die Verbindung, desgleichen warme wäßrige NH_4Cl , nicht aber 2n $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Überschüssige $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Lösung zersetzt unter Gelb-, Orange- und Schwarzfärbung des zunächst gebildeten HgS_2O_3 zu HgS und SO_4H_2 .



Zur Lösung von 3.5 g (20 mMol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in 120 ml Tetrahydrofuran läßt man unter Rühren langsam innerhalb 3-5 min 30-35 ml CH_2N_2 /Äther (~ 0.9 g CH_2N_2) fließen. Danach muß die gelbe Farbe 3 min bestehen bleiben. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck abgezogen und das zurück bleibende schwach gelbe Öl mit 20 ml Petroläther (Sdp. $50-70^\circ$) versetzt. Nach 24 h Stehen im Kühlschrank wird der Kristallbrei abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und

im Vakuumexsikkator getrocknet. Aus dem Filtrat kann durch Zugabe von Benzol und Abkühlen noch wenig unreine Verbindung gewonnen werden.

Ausbeute 3.2 g (85 %) Smp. 103 - 108°

Zur Reinigung kann man die Verbindung in Äther lösen (2.5 g/100 ml), filtrieren und langsam mit Petroläther ausfällen. Außerdem kann sie aus Acetonitril/Benzol (4:1) umkristallisiert werden. Smp. 106 - 110°

4.280 mg Sbst.: 1.235 mg CO₂, 1.538 mg H₂O -
 3.595 mg Sbst.: 0.718 ml N₂ (23° / 746 Torr) -
 128.8, 115.2 mg Sbst.: 316.1, 282.2 mg BaSO₄ -

H ₃ C-N(SO ₂ NH ₂) ₂	Ber.	C 6.4	H 3.7	N 22.2	S 33.9
(189)	Gef.	6.3	4.0	22.6	33.7, 33.6

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran, teilweise in Äther. Benzol und Petroläther lösen nicht. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.



7.0 g (40 mmol) HN(SO₂NH₂)₂ werden im Liter-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer und CaCl₂-Rohr, in 100 ml absol. Methanol gelöst. Unter Rühren gibt man innerhalb 48 h etwa 700 - 800 ml 2.8proz. CH₂N₂/Äther zu, entsprechend 20-22 g CH₂N₂. Notwendig wären für die volle Methylierung



nur etwa 300 ml CH₂N₂/Äther, entsprechend 8.4 g (200 mmol) CH₂N₂; doch reagiert CH₂N₂ teilweise mit dem Methanol. Anfangs

entfärbt sich die Lösung sofort, dann immer langsamer. Zum Schluß muß die gelbe Farbe mindestens 8 h bestehen bleiben. Man filtriert die etwas trübe Lösung und destilliert Äther und Methanol im Vakuum ab. Aus der öligen Masse fallen nach Abkühlen und Behandeln mit Petroläther farblose Nadeln aus, die aus 30 ml 10proz. Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute 4.9 g (50 %) Smp. 68°

Zur Analyse muß die Verbindung noch 2-3mal aus 10proz. Methanol unter Aktivkohle-Zusatz umkristallisiert werden.

4.518 mg Sbst.: 4.057 mg CO₂, 2.591 mg H₂O -
 2.884 mg Sbst.: 0.441 ml N₂ (26° / 737 Torr) -
 190.1 mg Sbst.: 358.3 mg BaSO₄ -

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}[\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	Ber.	C 24.5	H 6.1	N 17.1	S 26.1
(245)	Gef.	24.5	6.4	16.9	25.9

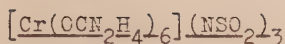
Das Molekulargewicht wurde nach RAST (35) durch Gefrierpunktserniedrigung von Campher bestimmt.

10.1, 11.8 mg Sbst. in 104.1, 113.2 mg Campher:

$\Delta t = 15.3^\circ, 16.6^\circ$	- Ber. Mol.-Gew.	245
	Gef.	254, 251

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther gut löslich. von Wasser wird sie nur in der Hitze teilweise gelöst; die wäßrige Lösung reagiert neutral.

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ ist gegenüber konz. kalten und heißen Säuren und Laugen recht beständig; erst durch zweimaliges Abdampfen mit Königswasser wird es zerstört. Beim trockenen Erhitzen tritt erst über 200° Zersetzung ein.



Zur 60-80° warmen Lösung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ gibt man die doppelte der berechneten Menge $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gelöst in Wasser, läßt den grünen Niederschlag einige Stunden stehen und filtriert mittels 1G3-Fritte ab. Das Kristallpulver wird gut mit Wasser gewaschen, dann mit Methanol und Äther getrocknet.

Ausbeute 3.16 g (98 % bezogen auf 1.44 g $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$)

572.0 mg Sbst.: 67.5 mg Cr_2O_3 -

401.2, 341.8 mg Sbst.: 430.2, 365.2 mg BaSO_4 -

72.3, 74.7 mg Sbst.: 16.55, 17.50 ml n/10 H_2SO_4 -

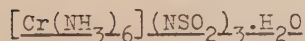
$[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{NSO}_2)_3$	Ber.	Cr 8.0	S 14.9	N 32.5
(646)	Gef.	8.1	14.7, 14.7	32.1, 32.8

Die Löslichkeit wurde durch S-Bestimmung in 1.5 l gesättigter wäßriger Lösung (20°) ermittelt.

29.6 mg BaSO_4 , entsprechend

18.2 mg $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{NSO}_2)_3/\text{Liter H}_2\text{O (20°)}$

Die Verbindung ist in kalten 2n Mineralsäuren teilweise löslich, in der Hitze wird sie auch von 2n Essigsäure glatt aufgenommen. Erhitzen mit 2n NaOH bewirkt sofort $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Abscheidung; mit kalter oder heißer $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ zeigt sich keine Veränderung. Trockenes Erhitzen zersetzt erst oberhalb 200°.



Die wäßrige Lösung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ wird mit überschüssiger gesättigter $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ - Lösung versetzt und nach kurzem Stehen der gelbe Niederschlag auf einer Fritte mit Wasser gewaschen, dann mit Methanol und Äther getrocknet.

Ausbeute 99 %

603.1 mg Sbst.: 109.8 mg Cr_2O_3 -
257.4, 236.8 mg Sbst.: 438.2, 404.9 mg BaSO_4 -
74.8, 68.3 mg Sbst.: 16.1, 14.8 ml n/10 HCl -

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (406)	Ber. Cr 12.8	S 23.7
	Gef. 12.5	23.4, 23.5
	Ber. N 31.0	
	Gef. 30.2, 30.4	

Die Entwässerung der Verbindung erfolgte in der Trockenpistole bei 80° und 11 Torr mit P_4O_{10} als Trockenmittel; nach 5 h war Gewichtskonstanz erreicht.

393.4 mg Sbst. lieferten 376.3 mg; Ber. 376.0 mg

Die wasserfreie Verbindung ist etwas hygroskopisch. Zur Ermittlung der Wasserlöslichkeit wurde wieder der in 1.5 l gesättigter Lösung (20°) enthaltene S als BaSO_4 bestimmt.

31.8 mg BaSO_4 ;

Löslichkeit: 12.3 mg $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /Liter H_2O (20°)

Von Mineralsäuren zeigt kalte 2n H_2SO_4 das beste Lösungsvermögen, die übrigen lösen nur in der Hitze, Essigsäure überhaupt nicht. Durch intensives Kochen mit 2n NaOH entsteht sofort grünes $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dagegen wird die Verbindung auch von heißer konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ nicht verändert. Oberhalb 200° tritt thermischer Zerfall ein.

Literaturverzeichnis

- (1) Regnault, Ann.chim.phys. 69, 170 (1838)
- (2) A.Mente, A. 248, 267 (1888)
- (3) W.Traube, Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 2472 (1892);
26, 607 (1893)
- (4) A.Hantzsch u. B.C.Stuer, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 1022
(1905)
- (5) A.Hantzsch u. A.Holl, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 3430 (1901)
- (6) O.Ruff, Ber.dtsch.chem.Ges. 36 2900 (1903)
- (7) F.Ephraim u. M.Gurewitsch, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 138
(1910)
- (8) W.Traube u. E.Reubke, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1656 (1923)
- (9) W.Joseph, Dissertation Erlangen 1955
- (10) H.Oertel, Dissertation Erlangen 1957
- (11) E.F.Degering u. G.C.Gross, Ind.Eng.Chem. 35, 751 (1943)
- (12) S.Uchida, Y.Ito u. E.Masuda, J.chem.Soc.Jap.,
ind.chem.Sect. 62, 499 (1959)
- (13) F.Ephraim u. F.Michel, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 3833 (1909)
- (14) M.Goehring u. J.Heinke, H.Malz, G.Roos, Z.anorg.allg.Chem.
273, 200 (1953)
- (15) P.Baumgarten, Chemie 55, 115, (1942)
- (16) A.Stübinger, Diplomarbeit Erlangen 1959
- (17) G.Attmannspacher, Diplomarbeit Erlangen 1961
- (18) G.Heinze u. A.Meuwsen, Z.anorg.allg.Chem. 275, 49 (1954)
- (19) G.Leiderer, beabsichtigte Dissertation Erlangen 1962
- (20) H.A.Lehmann u. G.Kempe, Z.anorg.allg.Chem. 306, 273 (1960)
307, 70, 79 (1961)
- (21) T.Papenfuß, Dissertation Erlangen 1962
- (22) A.Stübinger, beabsichtigte Dissertation Erlangen 1962
- (23) R.Appel u. M.Goehring, Z.anorg.allg.Chem. 271, 171 (1953)
- (24) R.Appel u. Huber, Ber. 89, 386 (1956)
- (25) M.Becke-Goehring, Z.angew.Chem. 73, 592 (1961)
- (26) R.Appel u. G.Berger, Z.anorg.allg.Chem. (i.Druck)

- (27) A.W.Kirssanow u. J.M.Solotow, J.allg.Chem. 20, 1790
(1950) (russ.)
- (28) L.M.Wolstein u. M.M.Slutzkaja, J.allg.Chem. 27 (89),
2913 (1957)
- (29) K.Brodersen, L.Stumpp, G.Krauss, Chem.Ber. 93, 375 (1960)
- (30) A.W.Kirssanow u. J.M.Solotow, J.allg.Chem. 21 (83), 642
(1951) (russ.)
- (31) M.Bousquet u. M.O. Gryszkiewicz-Trochimowski,
Bull.Soc.chim.France 1543-44 (1959)
- (32) M.Paquin, Angew. Chem. 60 A, 320 (1948)
- (33) M.Simbeck, Zulassungsarbeit f.d.Lehramt Erlangen (1961)
- (34) G.Brauer, Handbuch d.Präp.Anorg.Chem. 1.Aufl. 1144 (1954)
- (35) Gattermann-Wieland, Praxis des Org.Chem. 36.Aufl. 234
(1954)
- (36) A.Weissberger, Organic Solvents Vol.VII, 435 (1955)
- (37) L.F.Wieninger, Z.anal.Chem. 112, 363 (1938)
- (38) K.Bencker, Dissertation Erlangen 1962

Lebenslauf

Am 22. Februar 1933 wurde ich als 3. Sohn des Diplom-Ingenieurs Werner Kaufmann und seiner Ehefrau Sabine, geb. Huesgen, in Berlin geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule Berlin-Siemensstadt trat ich 1943 in die Freiherr-vom-Steinschule in Berlin-Spandau ein, mit der ich 1944 nach Binz (Rügen) und 1945 in ein Flüchtlingslager in Kolding (Dänemark) kam. Von 1946 bis 1948 besuchte ich die Oberrealschule zu Hof (Saale); von 1948 bis zur Reifeprüfung im Juni 1952 war ich Schüler der Oberrealschule in Amberg/Opf.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen und legte im Februar 1956 die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juli 1958 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Mai 1960 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg beschäftigt, wo ich auch vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades ausführte.

